

POLLINOSIS-ALLERGEN REMOVING MATERIAL**Publication number:** JP7171387**Publication date:** 1995-07-11**Inventor:** SHIMIZU TAKAO; TERADA KAZUTOSHI; TAKASHIMA SEISUKE**Applicant:** KURARAY CO**Classification:****- international:** *B01D39/14; B01J20/26; B01J20/28; D06M15/333; B01D39/14; B01J20/22; B01J20/28; D06M15/21; (IPC1-7): B01J20/26; B01D39/14; B01J20/28; D06M15/333***- european:****Application number:** JP19930320216 19931220**Priority number(s):** JP19930320216 19931220**Report a data error here****Abstract of JP7171387**

PURPOSE: To provide a pollinosis-allergen removing material which inactivates an allergen causing pollinosis and is useful for masks, curtains, and carpets for preventing pollinosis.

CONSTITUTION: Cloths are coated with the aqueous solution of a polyvinyl alcohol copolymer modified with sulfonic acid. The amount of the copolymer applied is controlled to be 1wt.% or more of the total to provide a pollinosis- allergen removing material.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-171387

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 20/26	A			
B 0 1 D 39/14	B			
B 0 1 J 20/28	A			
D 0 6 M 15/333				

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平5-320216	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成5年(1993)12月20日	(72) 発明者	清水 隆夫 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(72) 発明者	寺田 和俊 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(72) 発明者	高島 征助 岡山県倉敷市倉敷ハイツ9-7

(54) 【発明の名称】 花粉症アレルギー除去材

(57) 【要約】

【目的】花粉症の原因となるアレルギーを不活性化させ、花粉症用マスク、カーテン、カーペット等に有用な花粉症アレルギー除去材を提供する。

【構成】スルホン酸変性ポリビニルアルコール系共重合体の水分散体を塗布してなる布帛からなり、布帛表面の該共重合体量が布帛全体に対して1重量%以上であることを特徴とする花粉症アレルギー除去材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】スルホン酸変性ポリビニルアルコール系共重合体の水分散体を塗布してなる布帛からなり、布帛表面の該共重合体量が布帛全体に対して1重量%以上であることを特徴とする花粉症アレルギー除去材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、大気中に浮遊している花粉症の原因物質（アレルギー）を除去する花粉アレルギー除去材、とくに花粉症用マスクに関する。

【0002】

【従来の技術】我国において、1963年に「花粉症」という症例報告がなされて以来、毎年2月～4月の植物の開花期と合致するようにおびただしい「花粉症」患者が発生している。これらの患者には、鼻炎、頭痛、流涙症（涙目）、全身倦怠感等多様な症状がみられ、不快感を訴える者が多い。「花粉症」はアレルギー疾患と総称されているが、その原因物質（アレルギー）は極めて多種多様であり、患者個人によってアレルギーが異なるという複雑さがある。このアレルギー関連物質として最も一般的なのは、イネ科植物花粉、雑草花粉、樹木花粉、真菌、動物表皮、昆虫、ダニ、室内塵埃等であり、通常は微小の形態をしている。

【0003】とくにスギ花粉症患者は国内、国外とも全人口の数パーセントにも達するといわれており、年々深刻な問題が提起されている。ところで、このスギ花粉は走査型電子顕微鏡による観察では、長径が約30μmであって、中央部が凹んだ楕円半球の形状であり、その表面に直径約1μmの顆粒状物質が認められる。

【0004】現在、スギ花粉症の診断は、スギ花粉から採取された成分を50%のグリセリン-生理食塩水に溶解した試料を、乱刺または切皮法によって出血しない程度に傷つけられた皮膚面に1滴滴下し、15～30分後の膨疹径が対照の2倍以上または5mm以上となる場合を陽性とする方法によっている。

【0005】比較的軽度の花粉症に対処する措置として、一般にマスクが用いられており、水に濡らしたマスクも試みられている。また、大気中に存在する細菌やアレルギー物質を弱体化させ、および/または変性させる装置として、内部に紫外線および赤外線発生装置を組み込んだ装置が提案されている（特開昭62-249654号公報）。一方、比較的重度の患者に対しては、減感作療法、抗ヒスタミン剤やステロイド剤等の薬剤による療法が現在実施されている（例えば、「耳鼻咽喉科臨床」誌、Vol. 83, No. 1, P166～167（1990））。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】通常のマスクで物理的に花粉を捕足するには極めて目の細かい布を用いる必要があるが、このような布を用いると呼吸するのに負荷が

かかりすぎる。しかも、このようなマスクを用いても花粉の呼吸器への侵入を完全に阻止することは困難であり、仮に花粉を完全に捕捉できたとしても、アレルギー物質までを阻止することは困難である。また、減感作療法においては治療エキスの入手が困難であるため、適用には限界があり、抗アレルギー剤に抗ヒスタミン剤またはステロイド剤を併用する薬剤療法に頼らざるを得ないのが現状である。薬剤療法によればある程度の症状の軽減は認められるものの、通院の煩わしさに加え、薬剤を継続的に使用することによる副作用の心配がある。本発明の目的は、薬剤療法によることなく、簡単にアレルギー物質の呼吸器への侵入を防ぐことのできるマスク、カーテン、カーペット等人体用または室内用花粉アレルギー除去材を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記目的を達成するため、とくにスギ花粉のアレルギーに注目した。該アレルギーは分子量が $(4.5 \sim 5.0) \times 10^4$ であること（Tanai M. et al; FEBS Lett, 239; 329-332, 1988）、および紫外線測定により該アレルギーは分子末端にカルボン酸を有する植物性の蛋白質であること、等に鑑み鋭意検討した結果、スルホン酸塩またはスルホン酸を有するポリビニルアルコール系共重合体で該アレルギー物質を科学的に吸着することにより、該アレルギー物質がヒトの鼻腔内や口腔内に侵入する機会を抑制することができることを見出し、本発明に至った。

【0008】すなわち、本発明は、スルホン酸変性ポリビニルアルコール系共重合体の水分散体を塗布してなる布帛からなり、布帛表面の該共重合体量が布帛全体に対して1重量%以上であることを特徴とする花粉症アレルギー除去材である。

【0009】本発明に係わるスルホン酸変性ポリビニルアルコール系共重合体（以下、スルホン酸変性PVA系共重合体と称する）とは、分子中スルホン基を導入せしめたPVA系共重合体であって、該共重合体はPVAと濃硫酸を反応させる方法、PVAをヨウ素、臭素等で酸化処理した後に酸性亜硫酸ソーダ水溶液と反応させる方法、あるいはPVAとスルホン基を有するアルデヒド化合物を酸触媒下で反応させスルホアセタール化する方法などの後変性の方法、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、ビニルスルホン酸またはそれらの塩と酢酸ビニルとを共重合せしめた後、ケン化反応によりスルホン基を含有したPVAを製造する方法等によって得られる。

【0010】また、特開昭56-72006号公報に記載されているように、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ギ酸ビニル等のビニルエステルと下記式（I）で示される化合物をアルコールの存在下でラジカル重合開始剤を用いて共重合させ、しかる後に該共重合体のアルコール溶液にアルカリまたは酸触媒を作用させて該共重合

10

20

30

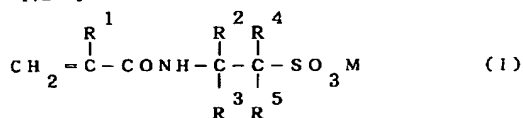
40

50

体中のビニルエステル部分を部分的あるいは全部ケン化せしめてビニルアルコールにすることにより製造されたスルホン酸変性PVA系共重合体であってもよい。

【0011】

【化1】



(R¹ は水素原子または低級アルキル基、R² はアルキル基、R³、R⁴、R⁵ は水素原子またはアルキル基、M は水素原子またはアルカリ金属を示す。)

【0012】上記化合物の具体例としては、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはそのアルカリ金属塩、2-アクリルアミド-1-メチルプロパンスルホン酸またはそのアルカリ金属塩、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはそのアルカリ金属塩を挙げることができる。

【0013】本発明に係るスルホン酸変性PVA系共重合体におけるスルホン酸変性量は用途に応じて適宜選択され、とくに制限はない。また該共重合体の重合度についても制限はないが、300~30000が好ましく、500~10000であることがより好ましい。重合度が300未満の場合、該共重合体の水分散体を塗布した布帛は、高温多湿下において塗布物がはがれ、アレルギー除去の効果がなくなる等のトラブルを生じやすい。さらに、該共重合体のケン化度は60~99.9モル%が好ましく、70~99.5モル%がより好ましい。ケン化度が60モル%より小さい場合には、水への溶解性が低下する傾向にあるので好ましくない。また、該共重合体に含有されるスルホン基は酸の状態でも、アルカリ金属等の塩基の状態でもよい。

【0014】本発明の水分散体中におけるスルホン酸変性PVA系共重合体濃度は、布帛表面に塗布しやすい濃度であればとくに制限はなく、通常、5重量%以上であることが好ましい。また、スルホン酸変性PVA系共重合体の水への溶解性を考慮すると該PVA系共重合体の濃度は30重量%以下であることが好ましい。

【0015】布帛表面におけるスルホン酸変性PVA系共重合体の塗布量は、布帛全体に対して1重量%以上である必要があり、1重量%未満ではアレルギー吸着効果が低い。塗布量の上限はとくに制限はないが、あまり塗布量が多いと、布帛の柔軟性が失われるので10重量%以下であることが好ましい。

【0016】本発明において、布帛とは、織物、絹物、不織布等を示し、これらはマスク、カーテン、カーペット、シーツ等、種々の用途にあわせてその構成、形態等を適宜選択して加工することができる。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何等限定されるものではない。実施例中における血清中の抗体の測定は以下の方法により測定した。

《測定方法》鳥居薬品(株)製スギ花粉アレゲン1mlを生理食塩液100mlに溶解した検査液(以下、この液をアレゲン溶液と記す)2mlに、スルホン酸変性PVA系共重合体が塗布された布帛片を0.2g浸漬し、室温にて1時間放置した。次いでその処理液を孔径0.2μmのポルフィフィルター〔ゲルマン(株)製〕を用いて濾過し、濾液0.5mlをスギ花粉症既往の被験者の血清1.0mlに添加し、血清中の抗体(1gE抗体)をRAST法にて測定した。

【0018】実施例1~4

下記の布帛を使用して、血清中の抗体を測定した。結果を表1に示す。

実施例1：2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムを5モル%共重合した酢酸ビニル(ケン化度75モル%)の10重量%水溶液を綿ブロードに塗布し、該スルホン酸変性PVA系共重合体の塗布量が5重量%である布帛。

実施例2：実施例1で使用した水溶液をイオン交換樹脂を用いてスルホン酸ナトリウムをスルホン酸に変えた水溶液を綿ブロードに塗布し、該スルホン酸変性PVA系共重合体塗布量が5重量%である布帛。

実施例3：2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムを3モル%共重合した酢酸ビニル(ケン化度88モル%)の10重量%水溶液を綿ブロードに塗布し、該スルホン酸変性PVA系共重合体の塗布量が5重量%である布帛。

実施例4：実施例3で使用した水溶液をイオン交換樹脂を用いてスルホン酸ナトリウムをスルホン酸に変えた水溶液を綿ブロードに塗布し、該スルホン酸変性PVA系共重合体塗布量が5重量%である布帛。

【0019】比較例1~2

下記の繊維を使用して、血清中の抗体を測定した。結果を表1に示す。

比較例1：木綿(脱脂綿)

比較例2：汎用PETを溶融紡糸して得た繊維

【0020】参考例1

スギ花粉症既往の被験者の血清のみの例である。

【0021】参考例2

参考例1の血清1.0mlに生理食塩液0.5mlを添加したときの例である。

【0022】参考例3

参考例1の血清1.0mlにアレゲン溶液0.5mlを添加したときの例である。

【0023】各例での場合の実験結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

	試 料	抗 体 価 RAST SUCORE P R U / m l
実施例 1	血清 スルホン酸Na ¹⁾ 共重合PVA水溶液処理アレルゲン溶液	4. 1
実施例 2	血清 スルホン酸 ²⁾ 共重合PVA水溶液処理アレルゲン溶液	4. 9
実施例 3	血清 スルホン酸Na ¹⁾ 共重合PVA水溶液処理アレルゲン溶液	3. 8
実施例 4	血清 スルホン酸 ²⁾ 共重合PVA水溶液処理アレルゲン溶液	4. 5
比較例 1	血清 本処理アレルゲン溶液	3. 4
比較例 2	血清 PET繊維処理アレルゲン溶液	3. 5
参考例 1	血清のみ	8. 0
参考例 2	血清 生理食塩液	4. 9
参考例 3	血清 アレルゲン溶液	1. 8

1) 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸Na

2) 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸Naを酸型に変えたもの

【0025】表1における参考例1は、スギ花粉症既往の被験者の血清中の抗体価を測定したものであり、かなりの高い価を示している。参考例2はこの血清に生理食塩液を加え、生理食塩液の希釈効果をみたもの、すなわち(−)コントロールしたものであり、参考例3は血清にアレルゲン溶液を加え(+)コントロールしたものである。

【0026】表1に示されるように、特定の塩または基が共重合されたPVA系共重合体の水分散体が塗布された布帛を用いた場合、血清中の抗体価は参考例2程度まで回復しており、アレルゲンが完全に該布帛に吸着されていることがわかる。

【0027】実施例5および比較例3

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムを5モル%共重合した酢酸ビニル(ケン化度100%)の10重量%水溶液をイオン交換樹脂を用い

て、スルホン酸ナトリウムをスルホン酸に変え、該水溶液に目付30g/m²のレーヨン不織布を浸漬して乾燥した。スルホン酸変性PVA系化合物の塗布量は6重量%であった。

【0028】比較のために、未処理のレーヨン不織布を用いた。これら各々の不織布を3枚重ねてガーゼで包み、市販のマスクの内側にセットして着用実験を行なった。花粉が飛びやすい4月に3週間かけて本実施例品の着用者2名(A)、比較例品の着用者2名(B)で着用テストを実施した結果、血液中的のアレルゲン抗体の増加量が、(B)に比較して(A)の場合は1/6と著しく小さく、花粉の吸着除去の有効性が明確に確認できた。

【0029】

【発明の効果】本発明の除去材は、大気中に浮遊している花粉アレルゲンを簡単に不活性化でき、花粉アレルゲンの人体への侵入を防ぐことができる。